



(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平5-39596

(43) 公開日 平成5年(1993)2月19日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号      | F I |
|----------------------------|-----------|-----|
| C25D 13/08                 | 7179-4K   |     |
| B32B 15/08                 | G 7148-4F |     |
| C22C 28/00                 | A 6919-4K |     |
| C25D 13/20                 | A 7179-4K |     |

審査請求 未請求 請求項の数7 (全5頁)

|           |                |          |  |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-221026    | (71) 出願人 | 000003067<br>ティーディーケイ株式会社<br>東京都中央区日本橋1丁目13番1号 |
| (22) 出願日  | 平成3年(1991)8月6日 | (72) 発明者 | 賀屋 雅詔<br>東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内       |
|           |                | (74) 代理人 | 弁理士 石井 陽一 (外1名)                                |

(54) 【発明の名称】 希土類合金

(57) 【要約】

【目的】 Nd - Fe - B系磁石等の希土類合金の耐食性を格段と向上させる。

【構成】 希土類合金表面上に導電性ポリマーの皮膜を形成する。特に、Niめっき膜をまず形成し、その膜面を導電性ポリマーの皮膜で被覆する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に導電性ポリマーの皮膜を有することを特徴とする希土類合金。

【請求項 2】 前記導電性ポリマーの皮膜は、前記表面上に金属めっき膜を介して形成されたものである請求項 1 に記載の希土類合金。

【請求項 3】 前記金属めっき膜は Ni めっき膜である請求項 2 に記載の希土類合金。

【請求項 4】 前記希土類合金は、R（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種以上）、Fe および B を含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の希土類合金。

【請求項 5】 前記 R には Nd が含まれる請求項 4 に記載の希土類合金。

【請求項 6】 前記導電性ポリマーは、ポリピロール系化合物である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の希土類合金。

【請求項 7】 前記導電性ポリマーの皮膜の膜厚が 0.01 ~ 5  $\mu\text{m}$  である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の希土類合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面被覆を有する希土類合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高性能を有する永久磁石としては、粉末冶金法による Sm-Co 系磁石が知られている。しかし、このものは、Sm、Co の原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中では原子量の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジウム、ネオジウムは、サマリウムよりも豊富にあり価格が安い。また、Fe は安価である。そこで、近年 Nd-Fe-B 系磁石が開発され、特開昭 59-46008 号公報では、焼結磁石が、また特開昭 60-9852 号公報では、高速急冷法によるものが開示されている。

【0003】 Nd-Fe-B 系磁石は、酸化され易い希土類元素と鉄とを主成分とするため、耐食性が低く、性能の劣化、バラつき等が問題となっている。

【0004】 このようなことから、耐食性を向上させるために種々の表面処理方法が提案されている。例えば、Ni、Cu、Zn の金属めっき膜を設ける方法（特開昭 60-54406 号等）、リン酸塩、クロム酸塩などの化成皮膜を形成する方法（特開昭 60-63903 号等）、エポキシ、アクリル、メラミンなどの樹脂層を設ける方法（特開昭 60-63901 号等）などである。また、金属めっき膜上に樹脂層を形成するなどのように、これらの方法を組み合わせて用いたものもある（特開昭 63-110707 号、同 63-110708 号等）。さらに樹脂層を電着塗装により形成する方法も提案されている（特開昭 61-130453 号、特開昭 6

3-77102 号等）。

【0005】 これらのうち、電気めっきによる Ni めっき膜、特に半光沢 Ni めっき膜は、量産性に優れ、膜自体の耐食性が良く、しかも、機械的強度の点においても補強効果を発揮するため多用されている。

【0006】 しかし、これでもなお、耐食性は十分でない。また、耐食性を向上させるために膜厚を大きくすると寸法制度が悪くなるという欠点もある。

【0007】 また、さらに耐食性を向上させるために、Ni めっき膜上に電着塗装により樹脂層を形成することも考えられ、実際、Ni めっき膜上にリン酸亜鉛処理を行ない電着塗装する方法が提案されている [Paper No. W 3.1 presented at the Eleventh International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh, PA, 21-24 October, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA).]。

【0008】 しかし、電着塗装により樹脂層を形成する場合、樹脂コーティング一般に共通することであるが、化成処理を行なわないと、付着性が十分でないという欠点があり、工程数が増加し量産上不利である。また、化成処理は制御が困難であり、廃液処理等の問題もある。

【0009】 また、電着塗装では、膜厚制御が困難で膜厚が大きくなりやすい。さらに、焼き付け工程が必須であり、その温度もかなり高温であることから操作が煩雑である。

【0010】 このように、いずれの方法においても十分とはいえず、その改善が望まれている。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐食性が極めて高い希土類合金を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記 (1) ~ (7) の構成により達成される。

【0013】 (1) 表面に導電性ポリマーの皮膜を有することを特徴とする希土類合金。

【0014】 (2) 前記導電性ポリマーの皮膜は、前記表面上に金属めっき膜を介して形成されたものである上記 (1) に記載の希土類合金。

【0015】 (3) 前記金属めっき膜は Ni めっき膜である上記 (2) に記載の希土類合金。

【0016】 (4) 前記希土類合金は、R（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種以上）、Fe および B を含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石である上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載の希土類合金。

【0017】 (5) 前記 R には Nd が含まれる上記 (4) に記載の希土類合金。

【0018】 (6) 前記導電性ポリマーは、ポリピロール系化合物である上記 (1) ないし (5) のいずれかに

記載の希土類合金。

【0019】(7) 前記導電性ポリマーの皮膜の膜厚が0.01~5 $\mu$ mである上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の希土類合金。

【0020】

【作用】本発明では、例えばNd-Fe-B系磁石等の希土類合金の表面に、電気めっき法によりNiめっき膜を形成する。このようなNiめっき膜には必ずピンホールが存在する。このため、Niめっき膜自体の耐食性が十分であっても、このピンホールから空気中の水や酸素が侵入し、合金本体に錆が発生してしまう。

【0021】ところが、本発明ではNiめっき膜上に、さらに、導電性ポリマーの皮膜を形成しているので、このようなピンホールを封孔することができ、水や酸素を遮断する効果が格段に向上し、耐食性が極めて良好になる。

【0022】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について説明する。

【0023】本発明の希土類合金は、その表面上に導電性ポリマーの皮膜を有する。

【0024】このような導電性ポリマーとしては共役系高分子である導電性ポリマーが好ましい。

【0025】共役系高分子導電性ポリマーとしては、特に制限はないが、好適に用いられる共役系高分子化合物としては、

【0026】i) ポリアセチレン系

ポリアセチレン、ポリジアセチレン、およびその誘導体であるポリ-1-アルキン、ポリシアノアセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリクロロフェニルアセチレン、ポリメチルアゾメテン、ポリ-1,6-ヘプタジイン、ジフルオルアセチレンなど；

【0027】ii) ポリフェニレン系

ポリパラフェニレン、ポリビフェニレン、ポリメタフェニレンおよびその誘導体であるポリパラフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンセレニド、ポリパラフェニレンオキサイド、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンアゾメチン、ポリパラアゾフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリ-2,5-ジエトキシフェニレンビニレン、ポリ-p-ジメチルアミノスチリルビニル、ポリフェニレンビニレン、ポリジフェニレンビニレン、ポリフェニレンアリレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリフルオレン、ポリナフタレンビニレンなど；

【0028】iii) 複素環ポリマー

ポリピロール、ポリビピロールおよびその3-置換体やポリ-N-メチルピロールなどの誘導体、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリターチエニル、ポリチエノチオフェン、ポリジチエノチオフェンおよびポリ-3-メチルチオフェンなどのポリ-3-アルキルチオフェン

やポリ-3-チオフェン-アルケンスルホネートなどの3-置換誘導体、ポリチオフェンビニレン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリテルロフェン、ポリイソチオナフテン、ポリイソナフトチオフェンなど；

【0029】iv) イオン性ポリマー

ポリアニリン、ポリ-N-メチルアニリン、ポリ-N-ジェチルアニリン、ポリ-p-フェニルアニリン、ポリアミノピレン、イオン性ポリピロールなど；

【0030】v) ラダーポリマー

ポリビフェニレン、ポリアセン、ポリベンゾチオフィン、ポリナフチリジン(ポリピリジノピリジン)、ポリシアノジェン(ポリピラジノピラジン)、ポリアレノメタノイド、ポリペリナフタレン、ポリペリアントラセンなど；

【0031】vi) その他

ポリオキサジアゾール、ポリ[Feフタロシアニン]、キノイド、ポリメタシクロファンなど；等が挙げられる。

【0032】これらのうちでは、水や酸素の遮断効果が大きく、防錆という点からポリピロール等のポリピロール系化合物等が好ましい。

【0033】このようなポリマーは、通常の電解重合法、気相重合法、触媒重合法、固相重合法等により得ることができる。

【0034】また、ドーパントを添加してもよく、このようなドーパントに特に制限はないが、特に好適に用いられるドーパントとしては、

【0035】ポリアセチレン系導電性ポリマーの場合の、I<sub>2</sub>、AsF<sub>5</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、およびFeCl<sub>3</sub>、など；

【0036】ポリフェニレン系導電性ポリマーの場合のAsF<sub>5</sub>、AsF<sub>3</sub>、I<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、アルカリ金属など；

【0037】複素環系導電性ポリマーの場合のClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、I<sub>2</sub>、アルカリ金属など；等が挙げられる。

【0038】これらドーパントは、導電性ポリマーに対し、6~7%程度以上添加される。

【0039】ドーパントを添加するには、常法に従えばよい。

【0040】このような導電性ポリマーの皮膜は希土類合金表面に金属めっき膜を形成し、この金属めっき膜を被覆するようにして形成することが好ましい。

【0041】このときの金属めっき膜はNi、Cu、Zn等のいずれの金属めっき膜であってもよく、めっき法も電気めっき、無電解めっきのいずれであってもよいが、十分な耐食性を得るという目的から電気めっきにより形成されたNiめっき膜であることが好ましい。

【0042】このように、電気めっきにより形成されたNiめっき膜を導電性ポリマーの皮膜で被覆することに



よって、Niめっき膜に存在するピンホールを封孔することができ、耐食性が格段と向上する。

【0043】また、このような皮膜は導電性を有することから、絶縁性のものに比べてホコリの付着がないなどの利点も有する。なお、本発明における導電性ポリマーの導電率は、ドーパントの添加状態にて $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^6$  S/cm程度となる。

【0044】上記におけるNiめっき膜の膜厚は、目的、用途等により適宜選択すればよいが、通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

【0045】また、導電性ポリマーの皮膜の厚さは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ とする。このような厚さとするによって封孔が完全となる。

【0046】上記において、電気めっきによりNiめっき膜を形成するには、通常の方法に従えばよい。このとき、用いるめっき浴に特に制限はなく、各種半光沢めっき浴や無光沢めっき浴等、例えば、ワット浴、スルファミン酸浴、ハウフツ化浴、臭化ニッケル浴等から適宜選択すればよい。なお、Ni電気めっき浴のpHは、通常、 $2.7 \sim 4.5$ 程度、温度は $35 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度、電流密度は $0.2 \sim 20 \text{ A/m}^2$ 程度である。

【0047】また、前記の電気めっきを行なう前に、被めっき物である希土類合金表面を、硝酸等によりエッチングすることが好ましい。このようなエッチングにより、希土類合金とNiめっき膜との密着性を向上させることができる。

【0048】このようなNiめっき膜を形成した希土類合金に導電性ポリマーの皮膜を形成するには、化合物種等により前記の重合法を適宜選択して用いればよい。

【0049】例えば、本発明において、好ましいとされるポリピロールの皮膜は電解重合法により形成する。

【0050】すなわち、ピロールをアセトニトリル等の非水溶媒に溶解し、 $0.01 \sim 2$ モル/l程度の溶液を得る。これに、 $\text{LiClO}_4$ 等の支持塩を $0.1 \sim 0.5$ モル/l程度となるように添加し、この溶液中に、Niめっき膜を有する希土類合金を陽極として用い、これにピロールを電解重合させる。このときの対極は白金等とすればよい。また、支持塩の $\text{ClO}_4^-$ はドーパントとしての機能も併せ持つものである。このときの電解条件は $1 \mu\text{A/cm}^2 \sim 100 \mu\text{A/cm}^2$ で $0.5 \sim 10$ 時間とする。

【0051】電解重合法によるときは、他のポリマーを得るときにおいても、これに準じて行なえばよい。また、ほかの金属めっき膜でも同様の方法を探ることができる。

【0052】このように、本発明における導電性ポリマーの皮膜は、電着塗装による樹脂層の形成と異なり、化成処理あるいは焼付け工程などの工程を必要とすることなく、金属めっき膜を密着性良く被覆することができ、製法上も有利である。また、通常の塗膜に比べて緻密な

膜とすることができ、水や酸素等を遮断する効果が大きくなる。

【0053】本発明における導電性ポリマーの皮膜は、金属めっき膜を被覆する形で用いられるばかりでなく、希土類合金を直接被覆する形で用いてもよい。

【0054】この場合の導電性ポリマーの皮膜の厚さは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ とする。

【0055】このようにしても十分な耐食性を得ることができる。

10 【0056】また、本発明では、電着塗装あるいは塗布によって希土類合金表面に形成した樹脂層を導電性ポリマーの皮膜で被覆してもよい。このような樹脂層においても細孔は必然的に存在することになるが、導電性ポリマーの皮膜により封孔することができ、耐食性向上の効果が得られる。

【0057】このような樹脂層に導電性ポリマーの皮膜を形成する場合、可能な重合法を適用できるほか、ポリアニリンなどにおいては、N-メチルピロリドン等を溶媒として溶解し、これを塗布するようにしてもよい。

20 【0058】樹脂層に被覆する場合の導電性ポリマーの皮膜の厚さは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ とする。

【0059】本発明に用いられる希土類合金はいずれであつてもよく、例えば永久磁石、磁歪材などの各種希土類合金が挙げられる。

【0060】なかでも永久磁石への適用が好ましく、このものは、R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上）、FeおよびBを含有するものである。

【0061】R、FeおよびBの含有量は、

30  $5.5 \text{ at}\% \leq R \leq 30 \text{ at}\%$

$42 \text{ at}\% \leq \text{Fe} \leq 90 \text{ at}\%$

$2 \text{ at}\% \leq B \leq 28 \text{ at}\%$

であることが好ましい。

【0062】このような永久磁石は焼結法、急冷法、鋳造法等によって製造され、その製造法には特に制限はないが、例えば、焼結法により製造する場合、下記の組成であることが好ましい。

【0063】希土類元素Rとしては、Nd、Pr、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含むものが好ましい。

【0064】なかでもRとしてNdを含むものにおいて本発明の効果は発揮される。

【0065】Rの含有量は高い保磁力（iHc）と十分な残留磁束密度（Br）とを得る上で、 $8 \sim 30 \text{ at}\%$ であることが好ましく、特にNdを必須とするときはこのものが $8 \sim 30 \text{ at}\%$ の範囲にあることが好ましい。また、Feの含有量は $42 \sim 90 \text{ at}\%$ であることが好ましく、Bの含有量は $2 \sim 28 \text{ at}\%$ であることが好ましい。

50 【0066】さらに、磁気特性を損なうことなく温度特

性を改善する目的で、Feの一部をCoで置換してもよい。Feに対するCoの置換率は、50%以下とすることが好ましい。

【0067】また、R、FeおよびBの他、不可避的不純物としてNi、Si、Al、Cu、Ca等が全体の3at%以下含有されていてもよい。

【0068】さらに、生産性の向上および低コスト化のために、Bの一部を、C、P、S、Cuのうちの1種以上で置換してもよい。この場合、置換量は全体の4at%以下であることが好ましい。

【0069】また、保磁力の向上、生産性の向上、低コスト化のために、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Hf等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で10at%以下とすることが好ましい。

【0070】本発明における永久磁石は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有する。この主相の粒径は、1~100 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。そして、通常、体積比で1~50%の非磁性相を含むものである。このような永久磁石は、特開昭61-185910号公報等に記載されている。

【0071】

【実施例】以下、本発明を実施例によって、具体的に説明する。

【0072】実施例1

粉末冶金法によって作製した14Nd-1Dy-7B-78Fe（数字は原子比）の組成をもつ焼結体をAr雰囲気中で600℃にて2時間時効処理を施し、25mm×25mm×1.5mmの板状に加工し、さらにバレル研磨処理により面取りを行なって、永久磁石を得た。

【0073】この永久磁石を、ジャパンメタルフィニッシングカンパニー社製エンドックス114溶液（120g/l、60℃）に10分間浸漬した。

【0074】次いで、イオン交換水（塩素含有量0.5

ppm）を用いて1N HNO<sub>3</sub>溶液を調製した。この溶液に、上記永久磁石を室温で5分間浸漬した後、前記イオン交換水中で超音波洗浄した。

【0075】洗浄後、下記組成のめっき浴を用い、浴温55℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>にてバレル法により電気めっきを行なった。浴pHは、4.5とした。

【0076】めっき浴組成

硫酸ニッケル（Ni, SO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O）

300g/l

10 ホウ酸（H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>）

40g/l

2-ブチン-1, 4-ジオール

0.3g/l

ラウリル硫酸ナトリウム

0.05g/l

【0077】このようにして、膜厚15 $\mu\text{m}$ の半光沢Niめっき膜を得た。なお、膜厚はセイコー電子の蛍光X線膜厚計により測定した。これをサンプルAとする。

20 【0078】次に、このサンプルAの表面に、以下のようにして、ポリピロールの皮膜を形成した。

【0079】0.05Mピロールの0.2MLiClO<sub>4</sub>アセトニトリル溶液にサンプルAを入れ、これを陽極とし、10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で10時間かけてポリピロールの皮膜を形成した。その後、水で洗浄して乾燥し、乾燥膜厚1 $\mu\text{m}$ の皮膜を得た。これをサンプルBとする。なお、このときの対極は白金とした。

30 【0080】サンプルA、Bについて、85℃、80%RHの条件下で100時間保存し、フクレの発生を調べた。この結果、サンプルAでは、フクレの発生が観察されたが、サンプルBではフクレの発生が全く観察されなかった。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、耐食性が格段と向上する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039596

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

---

(51)Int.Cl.

C25D 13/08

B32B 15/08

C22C 28/00

C25D 13/20

---

(21)Application number : 03-221026

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 06.08.1991

(72)Inventor : KAYA MASANORI

---

## (54) RARE EARTH ALLOY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the corrosion resistance of a rare earth alloy by forming an electric conductive polymer film on the surface of a permanent magnet constituted of a rare earth alloy via a metallic plating film.

**CONSTITUTION:** This rare earth alloy is formed in such a manner that an reactive conductive polymer film is applied on the surface of a permanent magnet contg. R (where R denotes one or more kinds among rare earth elements including Y and Nd), Fe and B and having the main phase of a tetragonal system. The polymer is formed via a metallic (Ni) plating film. Furthermore, the polymer is constituted of a polypyrrole series compound and this polymer film has 0.01 to 5  $\mu$ m film thickness.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The rare earth alloy characterized by having the coat of a conductive polymer on a front face.

[Claim 2] The coat of said conductive polymer is a rare earth alloy according to claim 1 formed through the metal plating film on said front face.

[Claim 3] Said metal plating film is a rare earth alloy according to claim 2 which is nickel plating film.

[Claim 4] Said rare earth alloy is a rare earth alloy according to claim 1 to 3 which is the permanent magnet which contains R (however, one or more sorts of the rare earth elements with which R contains Y), Fe, and B, and has the main phase of tetragonal system substantially.

[Claim 5] The rare earth alloy according to claim 4 with which Nd is contained in said R.

[Claim 6] Said conductive polymer is a rare earth alloy according to claim 1 to 5 which is a polypyrrole system compound.

[Claim 7] the thickness of the coat of said conductive polymer -- 0.01-5 micrometers it is -- rare earth alloy according to claim 1 to 6.

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the rare earth alloy which has surface coating.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a permanent magnet which has high performance, the Sm-Co system magnet by powder-metallurgy processing is known. However, this thing has the fault that the raw material price of Sm and Co is high. In rare earth, rare earth elements with a small atomic weight, for example, a cerium, a praseodymium, and neodymium are in abundance, and its price is cheaper than samarium. Moreover, Fe is cheap. Then, a Nd-Fe-B system magnet is developed in recent years, and what a

sintered magnet depends on a high-speed quenching method by JP,60-9852,A again is indicated in JP,59-46008,A.

[0003] In order that a Nd-Fe-B system magnet may use as a principal component the rare earth elements and iron which are easy to oxidize, corrosion resistance is low and it has been a problem degradation of the engine performance, with the rose, etc.

[0004] Since it is such, in order to raise corrosion resistance, the various surface treatment approaches are proposed. For example, it is the approach of preparing resin layers, such as the approaches (JP,60-63903,A etc.) of forming chemical films, such as methods (JP,60-54406,A etc.) of preparing the metal plating film of nickel, Cu, and Zn, phosphate, and a chromate, epoxy, an acrylic, and a melamine, etc. (JP,60-63901,A etc.). Moreover, there are some which were used combining these approaches like forming a resin layer on the metal plating film (JP,63-110707,A, 63-110708, etc.). The approach of furthermore forming a resin layer by electropainting is also proposed (JP,61-130453,A, JP,63-77102,A, etc.).

[0005] Among these, it excels in mass production nature, nickel plating film by electroplating, especially the semigloss nickel plating film have the good corrosion resistance of the film itself, and they are used abundantly in order to demonstrate the reinforcement effectiveness also in the point of a mechanical strength moreover.

[0006] However, in addition, this is not enough as corrosion resistance, either. Moreover, in order to raise corrosion resistance, when thickness is enlarged, there is also a fault that a dimension system worsens.

[0007] Furthermore, in order to raise corrosion resistance, it is electropainting on nickel plating film. Forming a resin layer is also considered. Actually On nickel plating film, phosphoric-acid zinc processing [Paper as which the approach of carrying out deed electrodeposition coating is proposed No.W3.1 presented at the Eleventh International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh, PA, 21-24 October, 1990. () [ Proceedings Book:Carnegie Mellon ] University, Pittsburgh, PA 15213 USA.].

[0008] However, when forming a resin layer by electropainting, it is common in general resin coating, but if chemical conversion is not performed, there is a fault that adhesion is not enough, a routing counter increases, and it is mass production top disadvantage. Moreover, chemical conversion is difficult to control and also has problems, such as waste fluid processing.

[0009] Moreover, in electropainting, thickness control is difficult and thickness tends to become large. Furthermore, it can be burned, a process is indispensable, and since the temperature is quite also an elevated temperature, actuation is complicated.

[0010] Thus, in which approach, it cannot say that it is enough, but the improvement is desired.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer a rare earth alloy with very high corrosion resistance.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by the configuration of following the (1) - (7).

[0013] (1) The rare earth alloy characterized by having the coat of a conductive polymer on a front face.

[0014] (2) The coat of said conductive polymer is a rare earth alloy given in the above (1) formed through the metal plating film on said front face.

[0015] (3) Said metal plating film is a rare earth alloy given in the above (2) which is nickel plating film.

[0016] (4) Said rare earth alloy is a rare earth alloy the above (1) which is the permanent magnet which contains R (however, one or more sorts of the rare earth elements with which R contains Y), Fe, and B, and has the main phase of tetragonal system substantially thru/or given in either of (3).

[0017] (5) A rare earth alloy given in the above (4) in which Nd is contained in said R.

[0018] (6) Said conductive polymer is a rare earth alloy the above (1) which is a polypyrrole system compound thru/or given in either of (5).

[0019] (7) the thickness of the coat of said conductive polymer -- 0.01-5 micrometers it is -- rare earth alloy the above (1) thru/or given in either of (6).

[0020]

[Function] In this invention, nickel plating film is formed in the front face of rare earth alloys, such as a Nd-Fe-B system magnet, with electroplating, for example. A pinhole surely exists in such nickel plating film. For this reason, even if the corrosion resistance of the nickel plating film itself is enough, water and oxygen in air will invade from this pinhole, and rust will be generated on the body of an alloy.

[0021] however, in this invention, on nickel plating film, further, since the coat of a conductive polymer is formed, such a pinhole can be sealed, the effectiveness which intercepts water and oxygen is markedly alike, and improves, and corrosion resistance becomes very good.

[0022]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained.

[0023] The rare earth alloy of this invention has the coat of a conductive polymer on the front face.

[0024] The conductive polymer which is a conjugated-system macromolecule as such a conductive polymer is desirable.

[0025] As the conjugated-system high molecular compound suitably used as a conjugated-system macromolecule conductive polymer although there is especially no limit, [0026] i) Polyacetylene system polyacetylene, the poly diacetylene and the Polly 1-alkyne that is the derivative, polyacetylene, polyphenyl acetylene, poly chlorophenyl acetylene, poly methyl azo METEN, Polly 1, a 6-hepta-gene, JIFURUORU acetylene, etc.;

[0027] ii) Polyphenylene system poly para-phenylene, poly biphenylene, the poly meta phenylene And the poly para-phenylene sulfide which is the derivative, poly para-phenylene selenide, poly para-phenylene oxide, poly para-phenylene vinylene, poly para-phenylene azomethine, PORIPARA azophenylene, polyphenylene vinylene, Polly 2, 5-diethoxy phenylenevinylene, Polly p-dimethylaminostyryl vinyl, polyphenylene vinylene, poly diphenylene vinylene, polyphenylene propine, the poly pyrene, the poly azulene, the poly fluorene, poly naphthalene vinylene, etc.;

[0028] iii) 3-permutation derivatives, such as Polly 3-alkyl thiophenes, such as derivatives, such as heterocycle polymer polypyrrole, poly bipyrrrole, and the 3-substitution product, a Polly N-methyl pyrrole, the poly thiophene, poly bithiophene, poly TACHI enyl, a poly thieno thiophene, a PORIJI thieno thiophene, and Polly 3-methylthiophene, and Polly 3-thiophene-alkene sulfonate, the poly thiophene vinylene, Pori Fran, poly seleno FEN, poly TERUROFEN, PORIISO thionaphthene, PORIISO naphth thiophene, etc.;

[0029] iv) An ionicity polymer poly aniline, Polly N-methylaniline, Polly N-diethylaniline, Polly p-phenylaniline, the poly amino pyrene, ionicity polypyrrole, etc.;

[0030] v) -- ladder polymer poly biphenylene, the poly acene, the poly benzo thio fin, the poly NAFUCHI lysine (poly pyridino pyridine), the poly cyano diene (poly pyrazino pyrazine), and the poly allene methano --, such as id, poly peri naphthalene, and the poly peri anthracene

[0031] vi) In addition to this,, such as polyoxadiazole, Pori [Fe phthalocyanine], quinoid, and the poly meta cyclophane, etc. is mentioned.

[0032] Among these, the screening effect of water or oxygen is large and polypyrrole system compounds, such as the point of rust proofing to polypyrrole, etc. are desirable.

[0033] Such a polymer can be obtained by the usual electrolytic polymerization method,

the vapor-phase-polymerization method, the catalytic polymerization method, a solid-state-polymerization method, etc.

[0034] Moreover, it is a dopant especially used suitably although a dopant may be added and there is especially no limit in such a dopant, [0035] I<sub>2</sub> in the case of a polyacetylene system conductive polymer, AsF<sub>5</sub>, and H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> And FeCl<sub>3</sub> etc. --;

[0036] AsF<sub>5</sub> in the case of a polyphenylene system conductive polymer, AsF<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, alkali metal, etc.;

[0037] ;, such as ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in the case of a heterocycle system conductive polymer, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, -, I<sub>2</sub>, and alkali metal, etc. is mentioned.

[0038] These dopants are added about 6 to 7% or more to a conductive polymer.

[0039] What is necessary is just to follow a conventional method, in order to add a dopant.

[0040] As for the coat of such a conductive polymer, it is desirable to form the metal plating film in a rare earth alloy front face, and to form it, as this metal plating film is covered.

[0041] It is desirable that the metal plating film at this time may be which metal plating film, such as nickel, Cu, and Zn, and it is nickel plating film formed by electroplating from the object of acquiring sufficient corrosion resistance although the galvanizing methods may also be any of electroplating and nonelectrolytic plating.

[0042] Thus, by covering with the coat of a conductive polymer nickel plating film formed by electroplating, the pinhole which exists in nickel plating film can be sealed, and corrosion resistance improves markedly.

[0043] Moreover, such a coat also has an advantage, like there is no adhesion of dust compared with an insulating thing from having conductivity. In addition, the conductivity of the conductive polymer in this invention serves as  $1.0 \times 10^{-6}$  -  $1.0 \times 10^5$  S/cm extent in the state of addition of a dopant.

[0044] The thickness of nickel plating film in the above is usually 5-100 micrometers, although what is necessary is just to choose suitably by the object, an application, etc. It is extent.

[0045] Moreover, the thickness of the coat of a conductive polymer is 0.01-5 micrometers. It is 0.5-5 micrometers preferably. It carries out. Therefore, sealing becomes perfect considering as such thickness.

[0046] What is necessary is just to follow the usual approach in the above, in order to form nickel plating film with electroplating. What is necessary is for there to be especially no limit in the plating bath to be used, and just to choose it as it from a HOUFUTSU-ized bath, Watts baths, for example, sulfamic acid baths, such as various



semigloss plating baths and a mat plating bath, a nickel bromide bath, etc. suitably at this time. In addition, pH of nickel electroplating bath is [ about 35-70 degrees C and the current density of 2.7 to about 4.5 and temperature ] usually about two 0.2 - 20 A/m.

[0047] Moreover, before performing the aforementioned electroplating, it is desirable to etch the rare earth alloy front face which is a plated object with a nitric acid etc. By such etching, the adhesion of a rare earth alloy and nickel plating film can be raised.

[0048] What is necessary is to choose the aforementioned polymerization method suitably with a compound kind etc., and just to use, in order to form the coat of a conductive polymer in the rare earth alloy in which such nickel plating film was formed.

[0049] For example, in this invention, the coat of the polypyrrole made desirable is formed by the electrolytic polymerization method.

[0050] That is, a pyrrole is dissolved in non-aqueous solvents, such as an acetonitrile, and 0.01-2 mols/about 1 solution is obtained. this --  $\text{LiClO}_4$  etc. -- a supporting electrolyte is added so that it may become 0.1-0.5 mols/about 1, and electrolytic polymerization of the pyrrole is carried out to this, using the rare earth alloy which has nickel plating film in this solution as an anode plate. The counter electrode at this time should just be taken as platinum etc. Moreover,  $\text{ClO}_4$  of a supporting electrolyte - It also has a function as a dopant. The electrolytic condition at this time is 2-100micro A/cm<sup>2</sup> of 1microA/cm. It may be 0.5 - 10 hours.

[0051] What is necessary is just to carry out according to this, when are based on an electrolytic polymerization method, and obtaining other polymers. Moreover, an approach with the same said of other metal plating film can be taken.

[0052] Thus, without needing processes, such as chemical conversion or a printing process, unlike formation of the resin layer by electropainting, the coat of the conductive polymer in this invention can cover the metal plating film with sufficient adhesion, and its process top is also advantageous. Moreover, compared with the usual paint film, it can consider as the precise film, and the effectiveness which intercepts water, oxygen, etc. becomes large.

[0053] The coat of the conductive polymer in this invention is not only used in the form which covers the metal plating film, but you may use it in the form which covers a rare earth alloy directly.

[0054] The thickness of the coat of the conductive polymer in this case is 0.01-5 micrometers. It is 0.5-5 micrometers preferably. It carries out.

[0055] Even if such, sufficient corrosion resistance can be acquired.

[0056] Moreover, at this invention, the coat of a conductive polymer may cover the resin layer formed in the rare earth alloy front face by electrodeposition coating or spreading.

Although pore will exist inevitably also in such a resin layer, it can seal by the coat of a conductive polymer and the effectiveness of corrosion-resistant improvement is acquired.

[0057] When forming the coat of a conductive polymer in such a resin layer, a possible polymerization method can be applied, and also N-methyl pyrrolidone etc. is dissolved as a solvent and you may make it apply this in the poly aniline etc.

[0058] The thickness of the coat of the conductive polymer in the case of covering in a resin layer is 0.01-5 micrometers. It is 0.5-5 micrometers preferably. It carries out.

[0059] The rare earth alloys used for this invention may be any, for example, various rare earth alloys, such as a permanent magnet and magnetostriction material, are mentioned.

[0060] Especially, application to a permanent magnet is desirable and this thing contains R (however, one or more sorts of the rare earth elements with which R contains Y), Fe, and B.

[0061] As for the content of R, Fe, and B, it is desirable that it is  $5.5\text{at}\% \leq R \leq 30\text{at}\%$ ,  $42\text{at}\% \leq \text{Fe} \leq 90\text{at}\%$ ,  $2\text{at}\% \leq B \leq 28\text{at}\%$ .

[0062] Although such a permanent magnet is manufactured according to a sintering process, a quenching method, casting, etc. and there is especially no limit in the manufacturing method, when manufacturing with a sintering process for example, it is desirable that it is the following presentation.

[0063] As rare earth elements R, at least one sort or the thing containing one or more sorts in La, Sm, Ce, Gd, Er, Eu, Pm, Tm, Yb, and Y is still more desirable among Nd, Pr, Ho, and Tb.

[0064] The effectiveness of this invention is demonstrated in what contains Nd as R especially.

[0065] when the content of R obtains high coercive force (iHc) and sufficient residual magnetic flux density (Br) -- 8 - 30at% it is -- the time of things being desirable and making especially Nd indispensable -- this thing -- 8 - 30at% It is desirable that it is in the range. moreover, the content of Fe -- 42 - 90at% it is -- things -- desirable -- the content of B -- 2 - 28at% it is -- things are desirable.

[0066] Furthermore, without spoiling magnetic properties, a part of Fe may be permuted by Co in order to improve the temperature characteristic. As for the substitutional rate of Co to Fe, considering as 50% or less is desirable.

[0067] Moreover, nickel, Si, Al, Cu, calcium, etc. are 3at(s)% of the whole as an unescapable impurity besides R, Fe, and B. You may contain below.

[0068] Furthermore, a part of B may be permuted by one or more sorts in C, P, S, and Cu

for the improvement in productivity, and low-cost-izing. In this case, the amount of permutations is 4at(s)% of the whole. It is desirable that it is the following.

[0069] Moreover, one or more sorts, such as Al, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, germanium, Sn, Zr, nickel, Si, and Hf, may be added for improvement in coercive force, improvement in productivity, and low-cost-izing. In this case, an addition is 10at(s)% by the grand total. Considering as the following is desirable.

[0070] The permanent magnet in this invention has the main phase of the crystal structure of tetragonal system substantially. The particle size of this main phase is 1-100 micrometers. It is desirable that it is extent. And 1 - 50% of nonmagnetic phase is usually included by the volume ratio. Such a permanent magnet is indicated by JP,61-185910,A etc.

[0071]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0072] Aging treatment was performed at 600 degrees C in Ar ambient atmosphere for 2 hours, the sintered compact with the presentation of 14Nd-1Dy-7B-78Fe (a figure is an atomic ratio) produced with example 1 powder-metallurgy processing was processed into tabular [ 25mmx25mmx1.5mm ], it beveled by barrel finishing processing further, and the permanent magnet was obtained.

[0073] This permanent magnet was immersed in en DOKKUSU by Japan metal finishing company company 114 solution (120g/l, 60 degrees C) for 10 minutes.

[0074] Subsequently, ion exchange water (chlorine content of 0.5 ppm) is used, and it is 1N. HNO<sub>3</sub> solution was prepared. In this solution, the above-mentioned permanent magnet was cleaned ultrasonically in said ion exchange water, after being immersed for 5 minutes at the room temperature.

[0075] The plating bath of the following presentation is used after washing, and they are 55 degrees C of bath temperature, and current density 3 A/dm<sup>2</sup>. It electroplated with barrel processing. Bath pH was set to 4.5.

[0076] Plating bath presentation nickel sulfate (nickel<sub>4</sub> SO<sub>4</sub> and 7H<sub>2</sub> O)

300 g/l boric acid (H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub>)

40 g/l 2-butene -1, 0.05g [l. ] 4-diol 0.3 g/l sodium lauryl sulfate [0077] 15 micrometers of thus, thickness The semigloss nickel plating film was obtained. In addition, thickness was measured by the fluorescence-X-rays thickness gage of the SEIKO electron. Let this be Sample A.

[0078] Next, the coat of polypyrrole was formed in the front face of this sample A as follows.

[0079] 0.2MLiClO(s)<sub>4</sub> of 0.05M pyrrole Sample A is put into an acetonitrile solution, this

is made into an anode plate, and it is 10microA/cm<sup>2</sup>. The coat of polypyrrole was formed over 10 hours. Then, it washes with water, dries and is 1 micrometer of desiccation thickness. The coat was obtained. Let this be Sample B. In addition, the counter electrode at this time was taken as platinum.

[0080] About Samples A and B, it saved under the conditions of 85 degrees C and 80%RH for 100 hours, and generating of blistering was investigated. Consequently, although generating of blistering was observed with Sample A, generating of blistering was not observed at all with Sample B.

[0081]

[Effect of the Invention] According to this invention, corrosion resistance improves markedly.

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**